

Docket # 3442
USSN: 08/843,124
A.4:1763

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

APR 23 1996

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1996年 4月26日
April 26, 1996

願 番 号
Application Number:

平成 8年特許願第107009号
Pat. Appln. No. 8-107009

願 人
Applicant(s):

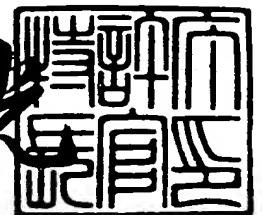
住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

1997年 5月23日
May 23, 1997

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光

Hisamitsu ARAI



出証番号 出証特平09-3037578

Shutsu-sho-No. Shutsu-sho-toku-hei 09-3037578

04/16/98

U.S. PTO

Docket #3442
USSN: 08/843,124
A.U.: 1763

04/16/98
Jc588 U.S. PRO

DECLARATION

#6
4/28/98

I, Toshio Morita, of c/o Sumitomo Bank
Minamimori-machi Bldg., 1-29 Minamimori-machi 2-chome, Kita-ku,
Osaka 530 Osaka-fu, Japan, declare:

that I know well both the Japanese and English
languages;

that to the best of my knowledge and belief the
English translation attached hereto is a true and correct
translation of Japanese Patent Application No. 8-107009.

that all statements made of my own knowledge are
true;

that all statements made on information and belief
are believed to be true; and

that the statements are made with the knowledge that
willful false statements and the like are punishable by fine or
imprisonment, or both, under 18 USC 1001.

Dated: March 24, 1998

Toshio Morita
Toshio Morita

04/16/98
jc588 U.S. PTO

[Document Name]	Petition for Patent
[Filing Number by Applicant]	1960352
[Filing Date]	April 26, 1996
[Destination]	To the Commissioner of the JPO
[International Class]	C30B 31/00
[Title of the Invention]	Method of Preparing Group III-V Compound Semiconductor Crystal
[Number of Claims]	14
[Inventor]	
[Address]	c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo, Japan
[Name]	Tomohiro KAWASE
[Inventor]	
[Address]	c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo, Japan
[Name]	Masami TATSUMI
[Applicant]	
[Identification Number]	000002130
[Address]	5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan
[Name]	Sumitomo Electric Industries, Ltd.
[Representative]	Noritaka KURAUCHI

[Attorney]

[Identification Number] 100064746

[Patent Attorney]

[Name] Hisao FUKAMI

[Attorney]

[Identification Number] 100085132

[Patent Attorney]

[Name] Toshio MORITA

[Attorney]

[Identification Number] 100091409

[Patent Attorney]

[Name] Hidehiko ITOH

[Indication of Fee]

[Deposit Account Number] 008693

[Fee] 21000

[List of the Accompanying Documents]

[Document] Specification 1

[Document] Drawings 1

[Document] Abstract 1

[Number of General
Power of Attorney] 9006423

[Name of the Document] Specification

[Title of the Invention] Method of Preparing Group III-V
Compound Semiconductor Crystal

[Scope of Claims for Patent]

1. A method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal having carbon doped, comprising the steps of:

filling a crucible or a boat with compound raw material, solid carbon, and boron oxide,

sealing said crucible or boat filled with said compound raw material, said solid carbon, and said boron oxide within an airtight vessel formed of a gas impermeable material,

heating and melting said compound material in the sealed state within said airtight vessel, and

cooling said melted compound material to grow a carbon-doped compound semiconductor crystal.

2. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to claim 1, wherein said step of heating and melting the compound material comprises the step of heating and melting said boron oxide to bring the heat-melted boron oxide into contact with at least a portion of the solid carbon.

3. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to claim 1 or 2, wherein

said boron oxide contains water.

4. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to claim 3, wherein said boron oxide contains water of 10-500 ppm.

5. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-4, wherein an amount of said filled solid carbon is larger than the amount of carbon doped into said compound semiconductor crystal.

6. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-5, wherein said solid carbon is subjected to a heat treatment under reduced pressure before filling said crucible or boat.

7. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-6, wherein said melted compound raw material is kept in a melted state for a certain time period before being cooled to grow a crystal.

8. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to claim 7, wherein said melted compound raw material is kept in a melted state for 3-72 hours.

9. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-8,

wherein said solid carbon comprises powder carbon.

10. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-8, wherein said solid carbon comprises fiber carbon.

11. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-8, wherein said solid carbon comprises bulk carbon.

12. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to claim 11, wherein said bulk solid carbon comprises a sintered compact of carbon powder.

13. A method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-12, wherein said crucible or boat comprises pBN.

14. The method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to any of claims 1-13, wherein said group III-V compound semiconductor crystal comprises a GaAs crystal.

[Detailed Description of the Invention]

[Applicable Field in the Industry]

The present invention relates to a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal. Particularly, the present invention relates to a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal in which carbon is doped.

[Conventional Art]

Conventionally, there are various prior arts as set forth in the following regarding the method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal in which carbon is doped.

In Japanese Patent Laying-Open No. 64-79087 (referred to as "prior art 1" hereinafter), a method of preparing a carbon-doped GaAs single crystal according to the gradient freeze method or horizontal Bridgman method (HB method) is disclosed.

Fig. 6 is a diagram for describing a method of preparing a carbon-doped GaAs single crystal according to prior art 1.

Referring to Fig. 6, a graphite boat 51 as a carbon source is arranged at one side in a quartz ampoule 55. Raw material which is gallium (Ga) 52 is provided in graphite boat 51. Arsenic (As) 57 is provided at the other side in quartz ampoule 55. Quartz ampoule 55 is sealed in vacuum and then heated and cooled for crystal growth. The carbon of graphite boat 51 reacts with oxygen supplied from As_2O_3 , Ga_2O and the like remaining in quartz ampoule 55 to result in gas of CO , CO_2 and the like to be doped into the growing GaAs crystal.

It is described that the doping amount of carbon can be controlled according to the total amount of oxygen in

the sealed quartz ampoule 55, the synthesization reaction condition, or single crystal growth condition, and the like.

In Journal of the Japanese Association of Crystal Growth, 1991, Vol. 18, No. 4 (referred to as "prior art 2" hereinafter), a method of preparing a carbon-doped GaAs single crystal by the vertical gradient freeze method (VGF method) is disclosed.

Fig. 7 is a diagram for describing a method of preparing a carbon-doped GaAs single crystal according to prior art 2.

Referring to Fig. 7, raw material 62 having carbon doped in advance, directly synthesized by the LEC method and boron oxide (B_2O_3) 64 are provided in a crucible 61 and sealed in vacuum in a quartz ampoule 65. Then, heating and cooling are carried out for crystal growth.

Here, boron oxide containing water of 200ppm spreads around only the periphery of the upper surface of GaAs melt 62. The center area of the upper surface of GaAs melt 62 is exposed to the ambient. According to the method of prior art 2, the upper surface of the melt must be exposed to the ambient to control the stoichiometry of the GaAs melt. Boron oxide 64 per se is decomposed to become the supply source of oxygen gas. The vapor pressure in quartz ampoule 65 is controlled by arsenic 67.

According to this method, the carbon concentration of the crystal depends on the carbon concentration of the raw material.

In Japanese Patent Laying-Open No. 3-122097 (referred to as "prior art 3" hereinafter), a method of preparing carbon-doped GaAs single crystal by the vertical Bridgman method (VB method) is disclosed.

Fig. 8 is a diagram for describing a method of preparing carbon-doped GaAs single crystal according to prior art 3.

Referring to Fig. 8, a crucible 71 is filled with polycrystalline GaAs raw material 72 in which Ga_2O_3 is doped as the getter. After carbon source 73 is arranged outside of crucible 71, heating and cooling are applied for crystal growth.

According to this method, carbon source 73 is in fluid communication with polycrystalline compound raw material 72 to allow gas transfer.

Japanese Patent Publication No. 8-5759 (referred to as "prior art 4" hereinafter) discloses a method of preparing an impurity added GaAs single crystal.

Prior art 4 is characterized in that the impurity which becomes the acceptor is doped so as to result in $1\sim 3 \times 10^{15}$ atoms/cm³ after subtracting the concentration of the impurity which becomes the donor in a GaAs crystal in the

material melt.

[Problems to be Solved by the Invention]

In prior art 1, boron oxide is not used. Therefore, impurity contamination can be expected. Furthermore, since the amount of the carbon source cannot be controlled in this method, it is difficult to control the carbon concentration.

In prior art 2, carbon cannot be doped during the crystal growth since carbon source is not used. There is a problem that the carbon concentration cannot be adjusted during crystal preparation. Furthermore, a part of the carbon in the GaAs melt reacts with oxygen, that is generated as a result of the water in the boron oxide decomposing, to be lost as CO gas. There was a problem that the carbon concentration in the GaAs crystal is lowered.

In prior art 3, the carbon source is not brought into contact with the material melt since the carbon source is located outside the crucible. Also, boron oxide is not used. As a result, there was a problem that the prepared crystal is greatly reduced in carbon concentration from the seed (seed crystal arrangement) to the tail.

In prior art 4, carbon is recited as the impurity serving as the acceptor. However, only the doping of zinc and copper is disclosed as the example. There is no

description of carbon doping.

In view of the foregoing, an object of the present invention is to provide a method of preparing in high reproducibility a group III-V compound semiconductor crystal of favorable electrical characteristics having impurities removed, and in which the amount of doped carbon can easily be adjusted during crystal growth.

[Means for Solving the Problems]

According to an aspect of the present invention, a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal is provided. This method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal having carbon doped includes the steps of: filling a crucible or boat with compound raw material, solid carbon, and boron oxide; sealing the crucible or boat filled with compound raw material, solid carbon, and boron oxide in an airtight vessel formed of a gas impermeable material; heating and melting the compound material in a sealed state in the airtight vessel; and cooling the melted compound material to grow a carbon-doped compound semiconductor crystal.

Since the crucible or boat is filled with compound raw material, solid carbon, and boron oxide according to the present invention, the boron oxide softened by heating is brought into contact with at least a portion of the solid carbon in the state where the compound raw material

is melted.

According to the present invention, the carbon concentration in the raw material does not have to be adjusted since carbon can be doped during crystal growth. Good controllability of the carbon concentration is obtained. In other words, the target carbon concentration can be obtained in high reproducibility. By using boron oxide which has an impurity removal effect, the contamination of impurities in the crystal can be suppressed to obtain a crystal of favorable electrical characteristics.

Quartz or pBN (pyrolytic boron nitride) and the like can be enumerated as the gas impermeable material.

Preferably, boron oxide contains water.

This is because the water in boron oxide is essential to getter impurities. Furthermore, it is considered that the water in the boron oxide effects the incorporation of carbon into the crystal although the mechanism is not yet clear.

Boron oxide preferably contains water of 10-500 ppm.

In the present invention, boron oxide is brought into contact with the melted compound material in the state where the compound material is melted. As a result, carbon can be added more effectively into the crystal.

In the present invention, the amount of solid carbon

to be filled is preferably greater than the amount of carbon doped into the compound semiconductor crystal.

This is to promote reaction using an excessive amount of carbon since the reaction rate of solid carbon is extremely low. Furthermore, consumption of the part of the solid carbon at the gas generation of the carbon compound must be supplied. Thus, by using solid carbon of an amount larger than the total amount of carbon doped into the crystal, the advantage of the present invention works effectively.

Specifically, the amount of solid carbon must be at least ten times, preferably at least 100 times larger than the weight of the carbon doped into the crystal.

In the present invention, it is preferred that the solid carbon is subjected to a heat treatment under reduced pressure before being filled in the crucible or boat.

By this process, the impurity element remaining in carbon is removed to result in a crystal of higher purity. Since the surface of the solid carbon is activated, the melt of the solid carbon into the material melt is promoted.

The degree of vacuum in applying a heat treatment on carbon is preferably from 1 Torr to 1×10^{-8} Torr. The appropriate temperature of the heat treatment is 500°C-

2000°C. The above-described effect can be obtained by carrying out the heat treatment for at least one hour. It was found that a greater effect can be obtained as the time for the heat treatment becomes longer. However, there is very little change in the effect when the time for the heat treatment exceeds 12 hours. Considering that the cost for production is increased as the time for the heat treatment becomes longer, the time period for the heat treatment of not more than 12 hours is appropriate.

In the present invention, it is preferable to keep the compound raw material in its melted state for a certain time period before it is cooled for crystal growth.

By this process, the impurities of Si and the like in the GaAs polycrystalline raw material can be removed by gettering with boron oxide. Although Si of approximately $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ is included as impurities in the raw material synthesized by the HB method, the amount of Si in the GaAs subjected to the above-described process is less than $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, which is below the detection limit of an analyzer. Si of an amount over $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ was detected from those not subjected to the above-described process.

Thus, carbon can be sufficiently melted in the GaAs melt from the solid carbon such as carbon powder by the above-described process. This process also provides the advantage that the temperature of the GaAs melt is

stabilized, and the carbon concentration and impurity concentration in the melt can be made uniform.

The above-described effect can be obtained when the holding time period in the melted state of raw material is at least 3 hours. Further favorable characteristics can be obtained stably when the holding time is at least 6 hours. Although a greater effect can be obtained as the holding time becomes longer, the degree of change in the effect gradually becomes smaller when the holding time period exceeds 36 hours. There is very little change in the effect when the holding time exceeds 72 hours. Considering that the cost for production becomes higher as the holding time is increased, the holding time is preferably not more than 72 hours, further preferably not more than 36 hours.

In the present invention, powder carbon can be used as the solid carbon.

Powder carbon is advantageous in promoting the reaction due to its greater specific surface area. Increase in the reaction speed allows carbon to be doped efficiently in the crystal.

Also, the amount of carbon to be doped into the crystal can easily be adjusted according to the grain size, the weight, and the like of the used powder. For example, powder of a smaller grain size has a greater specific surface area to increase the reaction speed to promote

melting of solid carbon, whereby the amount of doped carbon is increased.

Therefore, the grain size of the powder carbon is preferably smaller. More specifically, the average grain size is preferably not more than $100\mu\text{m}$, more preferably not more than $50\mu\text{m}$.

When powder carbon is used, the powder carbon spreads in the boron oxide softened by heating in the state where the compound raw material is melted.

In the present invention, fiber carbon, as well as powder carbon, can be used as the solid carbon.

Fiber carbon is advantageous in that the diameter of the fiber is small and a greater surface area can be obtained to result in a faster reaction speed. It is therefore possible to dope carbon into the crystal efficiently. Also, the amount of carbon doped into the crystal can easily be adjusted according to the diameter or weight of the fiber that is used. Uniform distribution of the carbon concentration can be obtained from the shoulder to the tail of the prepared crystal when fiber carbon is used.

The diameter of the fiber carbon is preferably smaller. Specifically, the average diameter is preferably not more than $50\mu\text{m}$, more preferably not more than $10\mu\text{m}$.

Usage of fiber carbon allows carbon to spread in

boron oxide that is softened by heating in the state where the compound raw material is melted. Also, the carbon can float above boron oxide to be exposed to the ambient.

In the present invention, bulk carbon can be used as solid carbon, in addition to powder carbon and fiber carbon.

Bulk carbon is advantageous in that the amount of carbon to be doped in the crystal can easily be adjusted by the weight and configuration of the carbon used. Uniform distribution of carbon concentration can be obtained from the shoulder to the tail of the prepared crystal when bulk carbon is used.

Bulk carbon is preferably used in a disk shape that is smaller than the inner diameter of the crucible. The amount of doped carbon can easily be controlled by the diameter of the disk.

The bulk solid carbon is preferably a sintered compact of carbon powder. The reaction speed is particularly high for the sintered compact of powder having high porosity. Sintered carbon powder is advantageous in distributing carbon uniformly in the crystal.

When bulk solid carbon is used, a state can be obtained in which at least a portion of the bulk solid carbon is immersed in the softened boron oxide.

In the present invention, the crucible or boat is preferably formed of pBN (pyrolytic boron nitride).

Depending upon the constituent element of the crucible or boat, there is a possibility that boron oxide or carbon reacts with the crucible to induce contamination of the raw material melt. pBN is most appropriate as the material of the crucible or boat to suppress reaction with boron oxide or carbon.

The present invention is particularly effective as a method of doping carbon into a GaAs crystal.

[Embodiments]

(Example 1)

Fig. 1 is a diagram for describing an example of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to the present invention.

Referring to Fig. 1, GaAs polycrystalline raw material 2, carbon powder 13 subjected to heat treatment under reduced pressure in advance, boron oxide (B_2O_3) 4, and a seed crystal 7 were placed in a pBN crucible 1. The seed crystal was placed at the bottom portion of the crucible 1. In crucible 1, arrangement was provided so that carbon powder 13 and boron oxide 4 were brought into contact with each other, and also boron oxide 4 and raw material 2 were brought into contact with each other when the raw material was melted.

Crucible 1 was inserted in a quartz ampoule 5 together with solid arsenic. Ampoule 5 was sealed under reduced pressure with a quartz cap 6.

Respective conditions of Example 1 are shown in the following Table 1.

Table 1

GaAs polycrystal material	3kg used
Carbon powder	350 mesh (grain size 45 μ m and below), 100mg used Heat treatment at 1000°C for 6 hours at the pressure of 10 ⁻² Torr
B ₂ O ₃	Water concentration 50 wt ppm, 50g used
pBN crucible	Inner diameter 80mm, entire length 250mm
Solid arsenic	Approximately 1g used

Referring to Fig. 2, the above-described quartz ampoule 5 was heated at the rate of approximately 200°C/hour by a heater 8 using a vertical furnace 50.

During this process of heating, boron oxide 4 was softened and melted. Also, GaAs polycrystalline raw material 2 was melted.

At this time point, boron oxide 4 was present as a film 4a having a thickness of less than 1mm between pBN crucible 1 and GaAs raw material melt 2. The remainder of

boron oxide 4 covered the upper surface of GaAs melt 2.

The thickness of the boron oxide layer 4b covering the upper surface of GaAs melt 2 was approximately 5mm. Carbon powder 13 was dispersed in this boron oxide layer 4b.

The condition mentioned above was kept for approximately 36 hours.

Then, heater 8 was moved upwards at the rate of 4mm/hour, whereby solidification started from the portion of seed crystal 7. Thus, a single crystal was grown. The characteristics of the obtained single crystal is shown in the following Table 2.

In the present specification, the "shoulder" and "tail" of a crystal corresponds to the relevant portions shown in Fig. 5.

Table 2

Crystal diameter	80mm	
Length of $\phi 80\text{mm}$ portion	100mm	
Carbon concentration	Shoulder	$1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
	Tail	$0.8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
Resistivity	Shoulder	$2 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
	Tail	$1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
Dislocation density	Shoulder	900cm^{-2}
	Tail	1200cm^{-2}

The role of solid arsenic (As) sealed under reduced pressure in the quartz ampoule in the present example is set forth in the following.

The dissociation pressure at the melting point of GaAs is approximately 1 atm. When GaAs is melted, the airtight vessel is filled with As vapor of approximately 1 atm at the temperature of the melting point. This As vapor is generated as a result of the GaAs melt being decomposed. Therefore, the composition of the GaAs melt is shifted from the original composition of Ga:As=1:1 to Ga rich composition. By sealing solid arsenic in the quartz ampoule in addition to GaAs, the shift from the composition of Ga:As=1:1 caused by decomposition of the GaAs melt can be suppressed.

(Example 2)

Fig. 3 is a diagram for describing another example of

a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal of the present invention.

Referring to Fig. 3, GaAs polycrystalline raw material 2, carbon fiber 23 subjected to heat treatment under reduced pressure in advance, boron oxide 4, and a seed crystal 7 were placed in a pBN crucible 1. Seed crystal 7 was placed at the bottom portion of the crucible 1. In crucible 1, arrangement was provided so that carbon fiber 23 and boron oxide 4 were brought into contact with each other and also boron oxide 4 and raw material 2 were brought into contact with each other when the raw material was melted.

Crucible 1 was inserted in a quartz ampoule 5 together with solid arsenic. Quartz ampoule 5 was sealed under reduced pressure with a quartz cap 6.

Respective conditions of Example 2 are shown in the following Table 3.

Table 3

GaAs polycrystal material	10kg used
Carbon fiber	Average diameter 5-8 μ m, 40mg used, Heat treatment at 800°C for 3 hours at the pressure of 10 ⁻⁷ Torr
B ₂ O ₃	Water concentration 70 wt ppm, 100g used
pBN crucible	Inner diameter 105mm, entire length 400mm
Solid arsenic	Approximately 1.5g used

Quartz ampoule 5 was heated at the rate of approximately 120°C/hour by a heater 8 using a vertical furnace 50, as shown in Fig. 2.

During the process of heating, boron oxide 4 was softened and melted. Also, GaAs polycrystalline raw material 2 was melted.

At this time point, boron oxide 4 was present as a film 4a having a thickness of not more than 1mm between pBN crucible 1 and GaAs melt 2. The remainder of boron oxide 4 covered the upper surface of the GaAs melt. This boron oxide layer 4b covering the upper surface of GaAs melt 2 was approximately 5mm. The carbon fiber 23 was partially dispersed in boron oxide layer 4b on GaAs melt 2, and partially floated. Furthermore, a portion of carbon fiber 23 was present also at the proximity of the interface between GaAs melt 2 and boron oxide layer 4b.

Then, the condition mentioned above was kept for approximately 12 hours.

Then, heater 8 was moved upwards at the rate of 3mm/hour, whereby solidification started from the portion of seed crystal 7. Thus, a single crystal was grown. The characteristics of the obtained single crystal are shown in the following Table 4.

Table 4

Crystal diameter	105mm	
Length of $\phi 105\text{mm}$ portion	200mm	
Carbon concentration	Shoulder	$7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
	Tail	$8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
Resistivity	Shoulder	$4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
	Tail	$5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
Dislocation density	Shoulder	800cm^{-2}
	Tail	1500cm^{-2}

(Example 3)

A carbon-doped GaAs single crystal was grown using 20 mg of carbon fiber similar to that of Example 2.

The other conditions of the experiment are identical to those of Example 2, and their description will not be repeated.

The characteristics of the obtained single crystal are shown in the following Table 5.

Table 5

Crystal diameter	105mm	
Length of $\phi 105\text{mm}$ portion	200mm	
Carbon concentration	Shoulder	$3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
	Tail	$3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
Resistivity	Shoulder	$7 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
	Tail	$7 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
Dislocation density	Shoulder	1000cm^{-2}
	Tail	1800cm^{-2}

It is appreciated from Examples 2 and 3 that the carbon concentration in the crystal can easily be controlled by altering the added amount of solid carbon.

(Example 4)

Fig. 4 is a diagram for describing another example of a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to the present invention.

Referring to Fig. 4, GaAs polycrystalline raw material 2, a carbon disk 43 subjected in advance to a heat treatment under reduced pressure, boron oxide 4, and a seed crystal 7 were placed in a pBN crucible 1. Seed crystal 7 was placed at the end portion of the crucible 1. In crucible 1, arrangement was provided so that carbon disk 43 and boron oxide 4 were brought into contact with each other, and also boron oxide 4 and raw material 2 were brought into contact with each other when the raw material

was melted.

This crucible 1 was inserted in a quartz ampoule 5 together with solid arsenic. Quartz ampoule 5 was sealed under reduced pressure using quartz cap 6.

Respective conditions of example 4 are indicated in the following Table 6.

Table 6

GaAs polycrystalline raw material	3kg used
Carbon disk	Diameter 15mm, thickness 10mm used Heat treatment at 1500°C for 12 hours at the pressure of 1 Torr
B ₂ O ₃	Water concentration 300 wt ppm, 50g used
pBN crucible	Inner diameter 80mm, entire length 250mm
Solid arsenic	1g used

The above-described quartz ampoule 5 was heated at the rate of approximately 200°C/hour by heater 8 using vertical furnace 50, as shown in Fig. 2.

During the process of heating, boron oxide 4 was softened and melted. Also, GaAs polycrystalline raw material 2 was melted.

At this time point, boron oxide 4 was present as a film 4a having a thickness of less than 1mm between pBN crucible 1 and GaAs melt 2. The remainder of boron oxide 4

covered the upper surface of GaAs melt 2. The thickness of the boron oxide layer 4b covering the upper surface of GaAs melt 2 was approximately 6mm. Carbon disk 43 had its bottom surface in contact with raw material melt 2, and its top surface exposed to the ambient. The side surface thereof was surrounded by boron oxide layer 4b.

The condition mentioned above was kept for approximately 6 hours.

Then, heater 8 was moved upwards at the rate of 4mm/hour, whereby solidification started from the portion of seed crystal 7. Thus, a single crystal was grown. The characteristics of the obtained single crystal are shown in the following Table 7.

Table 7

Crystal diameter	80mm	
Length of $\phi 80$ mm portion	100mm	
Carbon concentration	Shoulder	$1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
	Tail	$1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
Resistivity	Shoulder	$3 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
	Tail	$3 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
Dislocation density	Shoulder	1200cm^{-2}
	Tail	1500cm^{-2}

In a semi-insulating GaAs crystal, the resistivity is one of the most important characteristics. It is

preferable that variation in resistivity is smaller. Furthermore, since this resistivity value depends on the carbon concentration in the GaAs crystal, variation in the carbon concentration in the crystal should be as small as possible.

In the above-described examples where carbon fiber or bulk carbon was used as the solid carbon, the carbon was doped substantially uniformly in the longitudinal direction of the crystal. It is appreciated that carbon fiber and bulk carbon are preferable as solid carbon sources. The shape of bulk carbon is not limited to the disk shape shown in the example, and any shape can be used. Also, bulk carbon is preferably a sintered compact of carbon powder.

Comparison of the effect of the present invention depending upon difference in the type of solid carbon is shown in the following Table 8.

Table 8

Difference in effect among powder, fiber, and bulk carbon

Type of solid carbon	Carbon distribution from shoulder to tail (effect difference)
Carbon powder	Gradual decrease of carbon from shoulder to tail
Carbon fiber	Uniform distribution of carbon from shoulder to tail
Bulk carbon	Uniform distribution of carbon from shoulder to tail

Comparison of the carbon concentration in a GaAs crystal between the present invention and the prior art is shown in the following Table 9.

Table 9

Comparison of carbon concentration in GaAs crystal

		Carbon concentration (cm ⁻³)	
		Shoulder	Tail
Present invention	Carbon powder	1.5×10^{15}	0.8×10^{15}
	Carbon fiber	7×10^{15}	8×10^{15}
	Carbon disk	1×10^{16}	1×10^{16}
Prior art	Prior art 3	2.2×10^{15}	1.4×10^{15}
	Prior art 2	0.5×10^{15}	0.4×10^{15}

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a diagram for describing an example of a method of preparing a group III-V compound semiconductor

crystal according to the present invention.

Fig. 2 is a diagram showing the state of carrying out crystal growth using a vertical furnace.

Fig. 3 is a diagram for describing another example of a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to the present invention.

Fig. 4 is a diagram for describing a further example of a method of preparing a group III-V compound semiconductor crystal according to the present invention.

Fig. 5 is a diagram for describing each portion of a crystal.

Fig. 6 is a diagram for describing a method of preparing a carbon-doped group III-V compound semiconductor crystal single crystal according to an example of prior art.

Fig. 7 is a diagram for describing a method of preparing a carbon-doped group III-V compound semiconductor crystal single crystal according to another example of prior art.

Fig. 8 is a diagram for describing a method of preparing a carbon-doped group III-V compound semiconductor crystal single crystal according to a further example of prior art.

[Description of the Reference Characters]

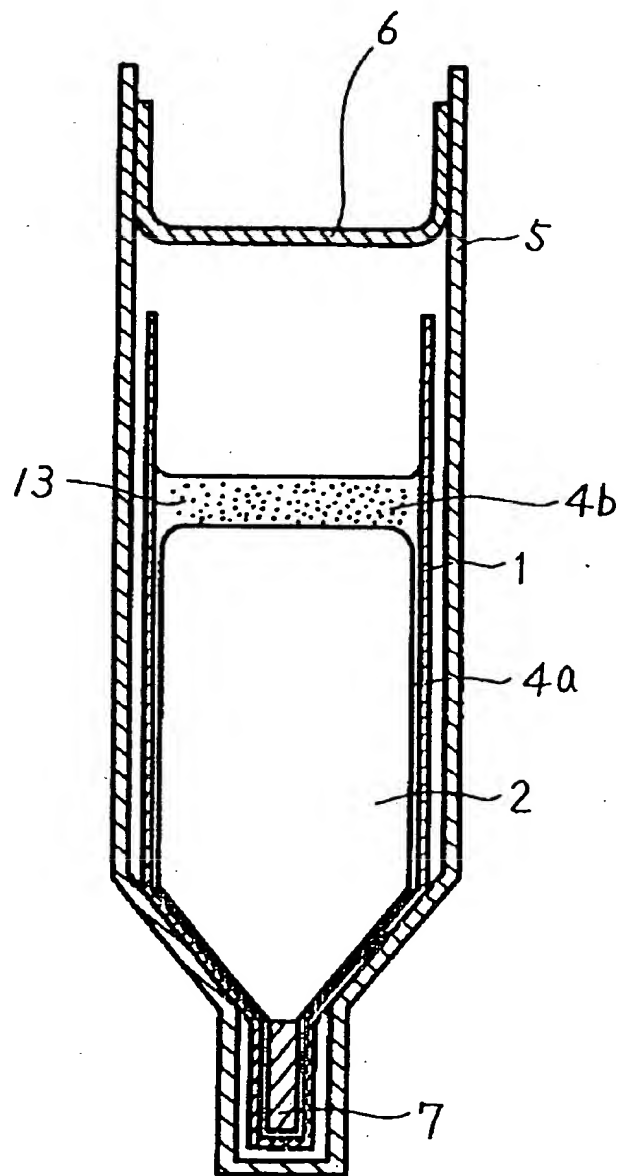
1 pBN crucible

2 GaAs melt
13, 23, 43 solid carbon
4a, 4b boron oxide
5 quartz ample
6 quartz cap
7 seed crystal
8 heater

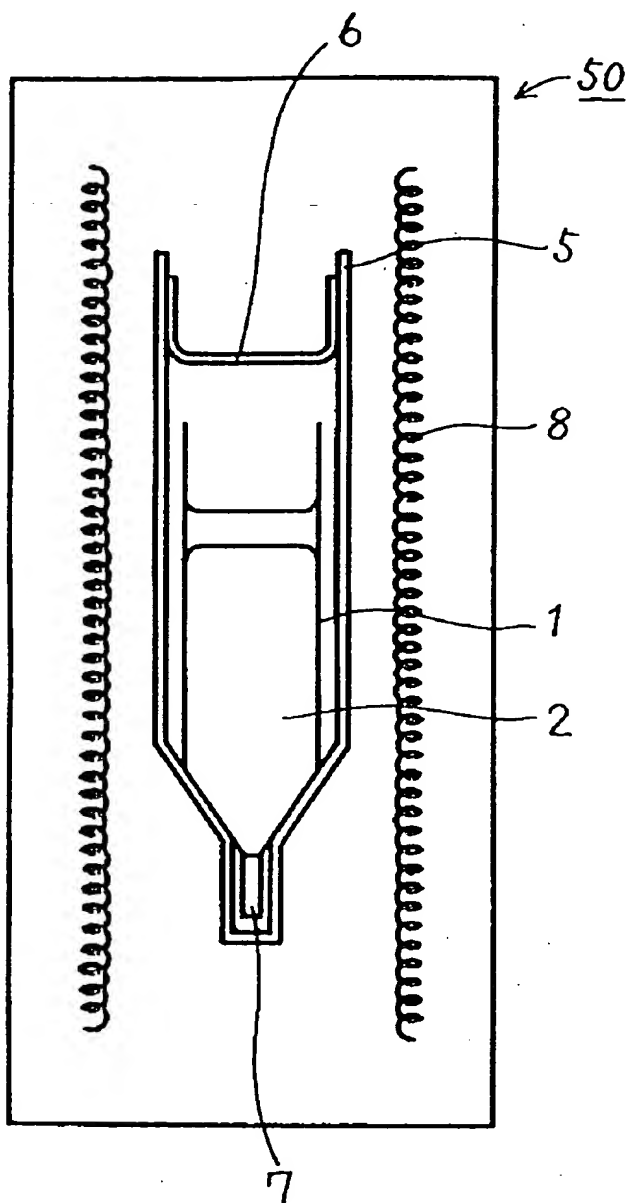
In the drawings, the same reference characters indicate the same or corresponding components.

【書類名】 図面 Drawings

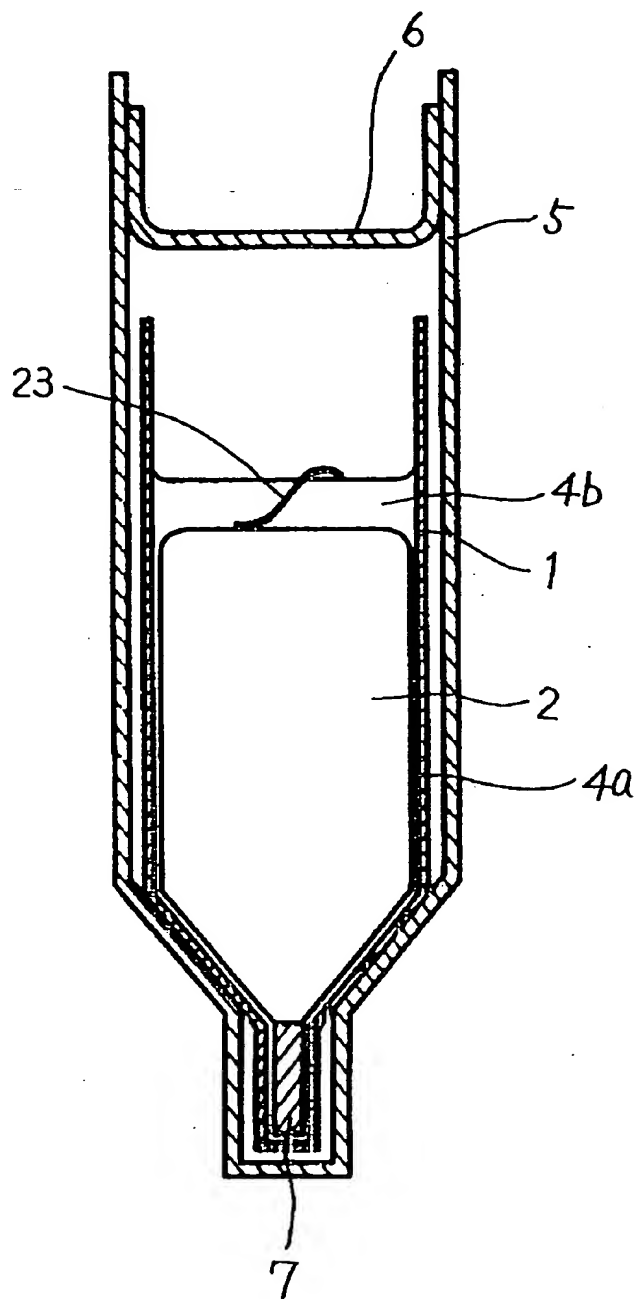
【図 1】 Fig. 1



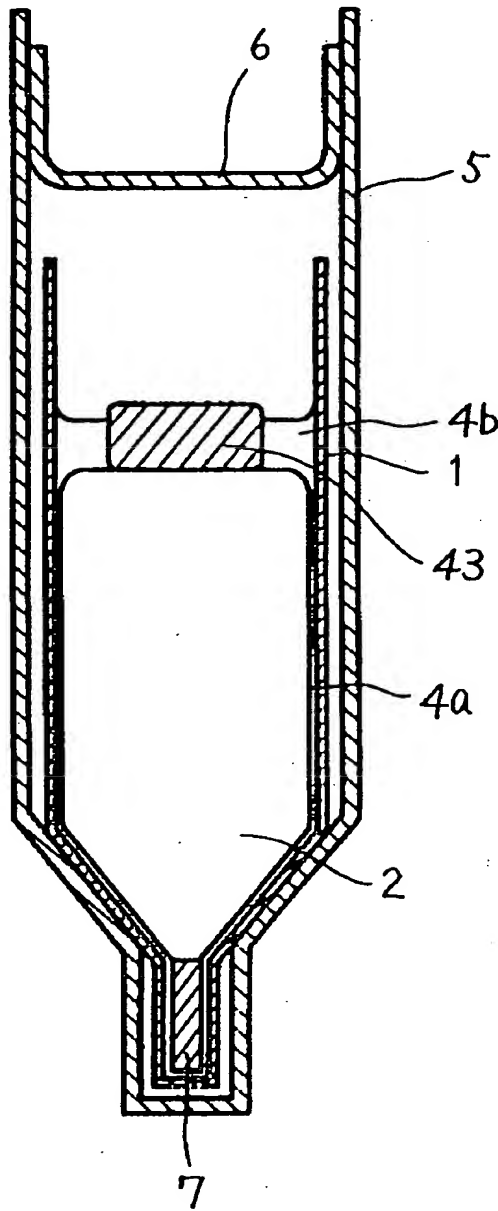
【図2】 Fig. 2



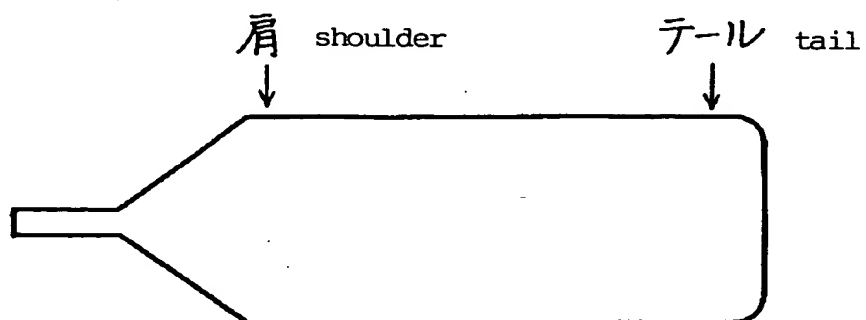
【図3】 Fig. 3



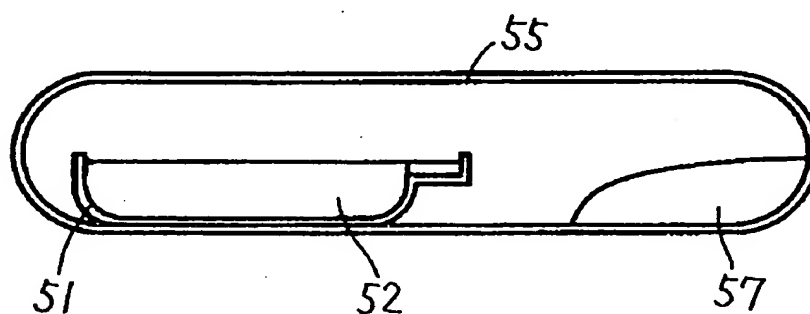
【図4】 Fig. 4



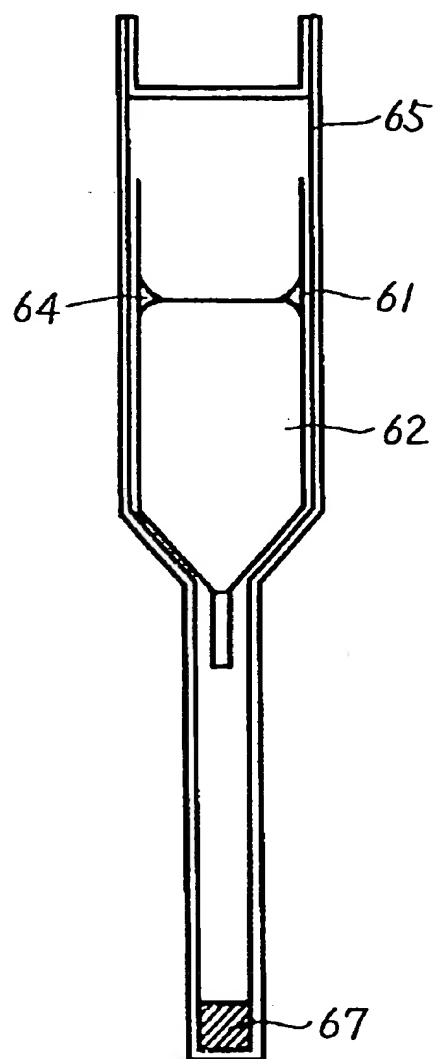
【図5】 Fig. 5



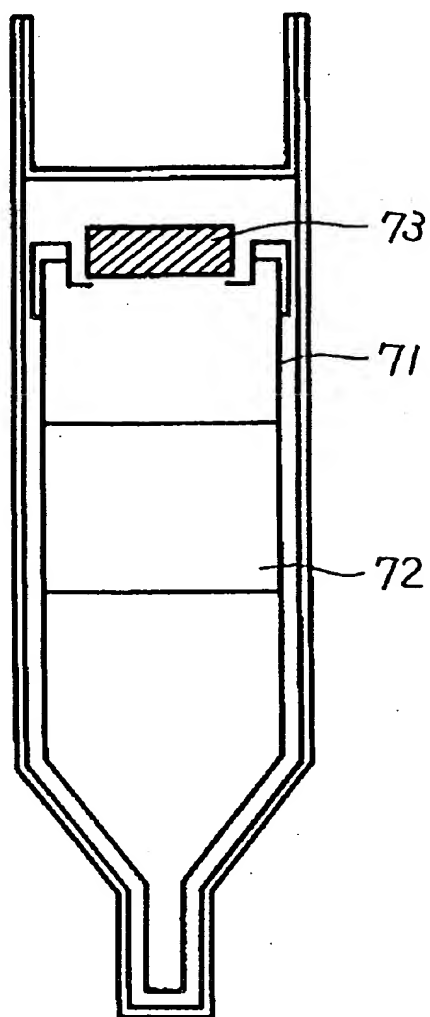
【図6】 Fig. 6



【図7】 Fig. 7



【図8】 Fig. 8



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 6 年 4 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 8 年特許願第 1 0 7 0 0 9 号

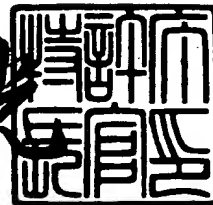
出 願 人
Applicant (s):

住友電気工業株式会社

1 9 9 7 年 5 月 2 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平 0 9 - 3 0 3 7 5 7 8

"Ribbon Cut by Certification Branch"

JCS00 U.S. PRO

04/16/98

【書類名】 特許願

【整理番号】 1960352

【提出日】 平成 8年 4月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 31/00

【発明の名称】 I I I - V 族化合物半導体結晶の製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

【氏名】 川瀬 智博

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

【氏名】 龍見 雅美

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代表者】 倉内 憲孝

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006423

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III-V族化合物半導体結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンが添加されたIII-V族化合物半導体結晶の製造方法であって、

るつぼまたはボート内に、化合物原料、固体カーボンおよび酸化ホウ素を充填するステップと、

前記化合物原料、固体カーボンおよび酸化ホウ素が充填された前記るつぼまたはボートを、ガス不透過性材料からなる気密性容器内に密封するステップと、

前記気密性容器内に密封した状態で、前記化合物原料を加熱溶融するステップと、

前記溶融した化合物原料を冷却して、カーボンが添加された化合物半導体結晶を成長するステップとを備える、III-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 前記化合物原料を加熱溶融するステップは、

前記酸化ホウ素を加熱溶融し、加熱溶融された酸化ホウ素と、固体カーボンの少なくとも一部とを接触させることを含む、請求項1記載のIII-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 前記酸化ホウ素は、水分を含有していることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載のIII-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項4】 前記酸化ホウ素は、10～500ppmの水分を含有していることを特徴とする、請求項3記載のIII-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項5】 前記充填される固体カーボンの量は、前記化合物半導体結晶に添加されるカーボン量よりも多いことを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれかに記載のIII-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項6】 前記固体カーボンは、前記るつぼまたはボートに充填される前に、真空に引きながら加熱処理が施されたものであることを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれかに記載のIII-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項7】 前記溶融した化合物原料を、冷却して結晶成長する前に、一

定時間溶融した状態で保持することを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれかに記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項8】 前記溶融した化合物原料を溶融した状態で保持する時間は、3～72時間であることを特徴とする、請求項7記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項9】 前記固体カーボンは、粉末状であることを特徴とする、請求項1～請求項8のいずれかに記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項10】 前記固体カーボンは、繊維状であることを特徴とする、請求項1～請求項8のいずれかに記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項11】 前記固体カーボンは、塊状であることを特徴とする、請求項1～請求項8のいずれかに記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項12】 前記塊状の固体カーボンは、カーボン粉末の焼結体であることを特徴とする、請求項11記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項13】 前記るつぼまたはボートは、pBNからなることを特徴とする、請求項1～請求項12のいずれかに記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項14】 前記ⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶は、GaAs結晶であることを特徴とする、請求項1～請求項13のいずれかに記載のⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法に関するものであり、特に、カーボンが添加されたⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カーボンが添加されたⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体結晶の製造方法に関しては、従来より以下のような種々の先行技術があった。

【0003】

これらの中で、特開昭64-79087号公報（以下、「先行技術1」という）には、グラジェントフリーズ法または水平ブリッジマン法（HB法）によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法が開示されている。

【0004】

図6は、この先行技術1によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法を説明するための図である。

【0005】

図6を参照して、まず、石英製反応管55の内部の一方端に、炭素源としてグラファイト製のポート51を配置し、この中に原料のガリウム（Ga）52を入れる。また、石英製反応管55の内部の他方端にはヒ素（As）57を配置し、石英製反応管55を真空封止した後、加熱および冷却して結晶成長を行なう。このとき、グラファイト製のポート51の炭素は、石英製反応管55内に残留する As_2O_3 、 Ga_2O 等から供給される酸素と反応して、CO、 CO_2 等のガスとなり、結晶成長するGaAs中に添加される。

【0006】

この方法によれば、炭素の添加量は、石英製反応管55内の封止時の全酸素量、合成反応条件または単結晶成長条件等によって制御することが可能である。

【0007】

また、日本結晶成長学会誌，1991，Vol. 18，No. 4（以下、「先行技術2」という）には、垂直温度勾配法（VG F法）によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法が開示されている。

【0008】

図7は、この先行技術2によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法を説明するための図である。

【0009】

図7を参照して、まず、LEC法で直接合成された予めカーボンの添加された

原料62と、酸化ホウ素(B_2O_3)64とを、るつぼ61内に配置した後、加熱および冷却して結晶成長を行なう。

【0010】

このとき、水分含量が200ppmの酸化ホウ素が、GaAs融液62表面の外周部のみを覆い、GaAs融液62の上面の中心部は雰囲気に出露している。この先行技術2の方法では、GaAs融液のストイキオメトリをコントロールするために、融液表面を露出させることが必須となるからである。一方、酸化ホウ素64自身も分解して、酸素ガスの供給源となる。さらに、ヒ素67により、石英アンブル65内で蒸気圧制御が行なわれる。

【0011】

この方法によれば、結晶のカーボン濃度は、原料のカーボン濃度で決まる。

また、特開平3-122097号公報（以下、「先行技術3」という）には、垂直ブリッジマン法（VB法）等によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法が開示されている。

【0012】

図8は、この先行技術3によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法を説明するための図である。

【0013】

図8を参照して、まず、るつぼ71内に、ゲッターとして Ga_2O_3 が添加された多結晶GaAs原料72を充填する。次に、カーボン源73を、るつぼ71の外側に配置した後、加熱および冷却して結晶成長を行なう。

【0014】

この方法によれば、カーボン源73は、多結晶化合物原料72と流体連絡しており、ガスの移動が可能である。

【0015】

また、特公平8-5759号公報（以下「先行技術4」という）には、不純物添加GaAs単結晶の製造方法が開示されている。

【0016】

この先行技術4は、るつぼ内に、原料融液中または原料とともに、アクセプタ

となる不純物を、ドナーとなる不純物の濃度を差し引いた上で $1 \sim 3 \times 10^{15}$ 個 / cm^3 となるように添加することを特徴としている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の先行技術のうち、先行技術1においては、酸化ホウ素は使用されていない。そのため、不純物汚染が考えられる。さらに、この方法によれば、カーボン源の量をコントロールすることができないため、カーボン濃度の制御性が困難であると推定される。

【0018】

また、先行技術2においては、カーボン源を用いないため、結晶成長時にカーボンを添加することができない。そのため、結晶作製時にカーボン濃度を調整することができないという問題がある。また、GaAs融液中のカーボンは、酸化ホウ素中の水分が分解することにより発生した酸素と反応して、COガスとして失われる。その結果、GaAs結晶中のカーボン濃度が低下するという問題もある。

【0019】

また、先行技術3においては、カーボン源がるつぼの外側に配置されるため、カーボン源と原料融液とが接触していない。また、酸化ホウ素も使用していない。その結果、作製された結晶は、シード（種結晶配置部分）からテールに向かって、カーボン濃度が大きく減少しているという問題があった。

【0020】

また、先行技術4には、アクセプタとなる不純物としてカーボンが挙げられているが、実施例としては亜鉛と銅の添加のみしか開示しておらず、カーボン添加については何ら記載されていない。

【0021】

この発明の目的は、上述の問題点を解決し、結晶成長の際に添加カーボン量の調整を容易に行なうことができ、かつ、不純物が除去された良好な電気特性を有するIII-V族化合物半導体結晶を、再現性よく製造することができる方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】

この発明によるⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体結晶の製造方法は、カーボンが添加されたⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体結晶の製造方法であって、るつぼまたはボート内に、化合物原料、固体カーボンおよび酸化ホウ素を充填するステップと、化合物原料、固体カーボンおよび酸化ホウ素が充填されたるつぼまたはボートを、ガス不透過性材料からなる気密性容器内に密封するステップと、気密性容器内に密封した状態で、化合物原料を加熱溶融するステップと、溶融した化合物原料を冷却して、カーボンが添加された化合物半導体結晶を成長するステップとを備えている。

【0023】

この発明によれば、るつぼまたはボート内に、化合物原料、固体カーボンおよび酸化ホウ素を充填するため、化合物原料が溶融した状態において、加熱により軟化した酸化ホウ素と、固体カーボンの少なくとも一部とが、接触した状態が得られる。

【0024】

また、この発明によれば、結晶成長の際にカーボンを添加できるので、原料中のカーボン濃度を調整する必要がない。また、カーボン濃度の制御性が良好となる。すなわち、目標のカーボン濃度が、再現性よく得られる。さらに、酸化ホウ素には不純物除去効果があり、酸化ホウ素を添加することにより結晶中の不純物濃度が低く抑えられるので、良好な電気特性を有する結晶が得られる。

【0025】

なお、ガス不透過性材料としては、たとえば石英またはpBN（パイロリックボロンナイトライド）等が挙げられる。

【0026】

好ましくは、酸化ホウ素は、水分を含有しているとよい。

酸化ホウ素中の水分は、不純物のゲッターリングのために不可欠だからである。さらに、この酸化ホウ素中の水分は、そのメカニズムは明らかではないが、結晶中へのカーボンの取込みにも何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

【0027】

なお、酸化ホウ素は、10～500ppmの水分を含有していることが好ましい。

【0028】

また、本発明においては、化合物原料が溶融した状態において、酸化ホウ素は、溶融した化合物原料と接触するような状態となる。その結果、結晶中へのカーボンの添加を、より効果的に行なうことが可能となる。

【0029】

また、本発明においては、充填される固体カーボンの量は、化合物半導体結晶に添加されるカーボン量よりも多いことが好ましい。

【0030】

まず第1に、固体カーボンのGaAsへの溶解速度は非常に遅いため、過剰な量のカーボンを用いて溶解を促進する必要があるからである。また、カーボン化合物のガス発生に、固体カーボンの一部が消費されてしまうため、その分を補う必要があるからである。このように、結晶に添加するカーボンの全量よりも多い固体カーボンを用いることにより、本発明の効果が有効に作用する。

【0031】

なお、具体的には、充填される固体カーボンの量は、結晶中に添加するカーボンの重量の約10倍以上、好ましくは、約100倍以上にする必要がある。

【0032】

また、本発明においては、固体カーボンは、るつぼまたはボートに充填される前に、真空に引きながら加熱処理が施されたものであることが好ましい。

【0033】

このような処理によって、カーボンに残留していた不純物元素が除去されるので、より純度の高い結晶が得られる。また、固体カーボンの表面が活性化されるため、原料融液への固体カーボンの溶解が促進される。

【0034】

なお、カーボンを熱処理する際の真空度は、1Torrから 1×10^{-8} Torrが好ましく、また、熱処理温度は、500℃～2000℃が適当である。さら

に、熱処理時間は、1時間以上であれば上述の2つの効果が得られ、時間を長くするほど、より優れた効果が得られることがわかった。ただし、12時間以上では、ほとんど変化しなくなるため、保持時間を長くするほど製造コストが高くなることを考慮すると、保持時間は12時間以下とすることが適当であると考えられる。

【0035】

また、本発明においては、溶融した化合物原料を冷却して結晶成長する前に、一定時間溶融状態で保持することが好ましい。

【0036】

このような処理によって、GaAs多結晶原料中に含まれているSi等の不純物を、酸化ホウ素にゲッタリングして除去することができる。なお、一般に、HB法で合成した原料には、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のSiが不純物として含まれているが、この処理によって、GaAs結晶中のSiは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満で装置の検出限界以下であった。一方、この処理を行なわなかったものでは、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ オーダーのSiが検出された。

【0037】

また、このような処理によって、カーボン粉末等の固体カーボンから、GaAs融液中にカーボンを充分溶解させることが可能となる。さらに、この処理によって、GaAs融液の温度を安定化させ、融液中のカーボン濃度および不純物濃度を均一にすることが可能となる。

【0038】

なお、原料融液状態での保持時間は、3時間以上であれば上述の3つの効果が得られるが、6時間以上保持することにより、さらに良好な特性が安定して得られることがわかった。また、保持時間を長くするほどより優れた効果が得られるが、36時間以上では変化の度合いが徐々に小さくなり、72時間以上ではほとんど変化しなくなることがわかった。したがって、保持時間を長くするほど製造コストが高くなることを考慮すると、保持時間は72時間以下とするのが好ましく、さらに好ましくは、36時間以下とするのがよい。

【0039】

また、本発明において、固体カーボンとしては、粉末状カーボンを用いることができる。

【0040】

粉末状カーボンは表面積が大きいいため、溶解が早く、反応速度が早くなる結果、結晶中にカーボンを効率よく添加することが可能となる。

【0041】

また、用いる粉末の粒子サイズ、重量等によって、結晶へのカーボン添加量を容易に調整することができる。たとえば、サイズの小さいものほど比表面積が大きくなり、固体カーボンの溶解が早くなる結果、カーボン添加量は大きくなる。

【0042】

なお、粉末状カーボンの粒径は、小さい方が好ましい。具体的には、平均粒径は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以下であるとよい。

【0043】

粉末状カーボンを用いた場合には、化合物原料が溶融した状態において、加熱により軟化した酸化ホウ素中に粉末状カーボンが分散した状態が得られる。

【0044】

また、本発明において、固体カーボンとしては、粉末状カーボンの他に、繊維状カーボンを用いることもできる。

【0045】

繊維状カーボンとしては、線径が細く、表面積の大きいものが得られるため、固体カーボンの溶解が早く、反応速度が早くなる結果、結晶中にカーボンを効率よく添加することが可能となる。また、用いる繊維の線径または重量によって、結晶へのカーボン添加量を容易に調整することができる。さらに、繊維状カーボンを使用した場合、作製された結晶の肩からテールにかけて、カーボン濃度の均一な分布が得られる。

【0046】

なお、繊維状カーボンの線径は、小さい方が好ましい。具体的には、平均線径は $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以下であるとよい。

【0047】

繊維状カーボンを用いた場合には、化合物原料が溶融した状態において、繊維状カーボンは、その一部が加熱により軟化した酸化ホウ素中に分散し、一部は酸化ホウ素上に浮遊し、一部は雰囲気に出た状態が得られる。

【0048】

また、本発明において、固体カーボンとしては、粉末状カーボン、繊維状カーボンの他に、塊状のカーボンを用いることもできる。

【0049】

塊状のカーボンを用いた場合には、用いるカーボンの重量により、結晶へのカーボン添加量を容易に調整することができる。また、塊状のカーボンを使用した場合にも、作製された結晶の肩からテールにかけて、カーボン濃度の均一な分布が得られる。

【0050】

なお、塊状カーボンは、るつぼ内径より小さい円盤状にするのが好ましい。また、この場合には、円盤の直径によってカーボンの添加量を容易に制御することができる。

【0051】

また、塊状の固体カーボンは、カーボン粉末の焼結体であることが好ましい。

気孔率が高い粉末の焼結体では、特にカーボンの溶解が早いため、結晶中にカーボンを均一に分布させるのに有効だからである。

【0052】

塊状の固体カーボンを用いた場合には、軟化した酸化ホウ素中に塊状の固体カーボンの少なくとも一部が浸漬した状態が得られる。

【0053】

また、この発明において、るつぼまたはボートは、pBN（パイロリックボロンナイトライド）からなることが好ましい。

【0054】

るつぼまたはボートの構成元素によっては、酸化ホウ素やカーボンとるつぼが反応し、原料融液が汚染される恐れがある。したがって、酸化ホウ素やカーボン

と反応しないるつぼまたはボートの材質としては、pBNが最適である。

【0055】

また、本発明は、特にGaAs結晶へのカーボン添加方法として有効である。

【0056】

【実施例】

(実施例1)

図1は、本発明によるIII-V族化合物半導体結晶の製造方法の一例を説明するための図である。

【0057】

図1を参照して、まず、pBN製のるつぼ1に、GaAs多結晶原料2と、予め真空加熱処理を施したカーボン粉末13と、酸化ホウ素(B_2O_3)4と、種結晶7とを收容した。なお、種結晶は、るつぼ1の先端部分に收容した。また、收容の際には、原料が溶融した際に、カーボン粉末13と酸化ホウ素4とが互いに接触するように、さらに、酸化ホウ素4と原料2とも互いに接触するように配置した。

【0058】

次に、このるつぼ1を、固体ヒ素とともに石英製アンプル5に入れ、石英キャップ6を用いて真空封止した。

【0059】

なお、この実施例1についての詳細な条件を以下の表1に示す。

【0060】

【表1】

GaAs多結晶原料	3 kg使用
カーボン粉末	350mesh(粒径45 μ m以下)、100mg 使用 真空度 10^{-2} Torrで引きながら、1000℃で6時間熱処理
B ₂ O ₃	水分濃度約50wtppm、約50g 使用
pBNるつぼ	内径約80mm、全長約250mm
固体砒素	約1g使用

【0061】

次に、図2に示すように、縦型炉50を用いて、上述の石英アンブル5をヒータ8により速度約200℃/時で昇温した。

【0062】

この昇温過程で、酸化ホウ素4は軟化融解し、さらに、GaAs多結晶原料2も融解した。

【0063】

この時点で、酸化ホウ素4はpBN製るつぼ1とGaAs原料融液2の間に、厚さ1mmに満たない被膜4aとして存在し、その残りはGaAs融液2上部表面を覆っていた。このGaAs融液2の上部表面を覆う酸化ホウ素層4bの厚みは約5mmであり、カーボン粉末13はこの酸化ホウ素層4b中に分散していた。

【0064】

その後、原料2を融液状態に保持したまま、約36時間放置した。

融液放置後、ヒータ8を4mm/時で上方に移動させることによって、種結晶7の部分より凝固を開始し、単結晶を成長した。得られた単結晶の特性を、表2に示す。

【0065】

なお、この明細書において、結晶の「肩」および「テール」とは、図5に示す各部位を示すものとする。

【0066】

【表2】

結晶直径	約80mm	
φ80mm部分の長さ	約100mm	
カーボン濃度	肩	$1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
	テール	$0.8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
比抵抗	肩	$2 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
	テール	$1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
転位密度	肩	900cm^{-2}
	テール	1200cm^{-2}

【0067】

なお、この実施例において、石英製アンプルに真空封入した固体ヒ素（As）の役割は以下のとおりである。

【0068】

すなわち、GaAsの融点における解離圧は約1atmであり、GaAsを融解して融液にした場合、融点温度で密封容器内は約1atmのAs蒸気で満たされる。このAs蒸気は、GaAs融液の一部が分解して生じたものである。したがって、GaAs融液のGaとAsの組成は、 $\text{Ga} > \text{As}$ となり、本来あるべき $\text{Ga} : \text{As} = 1 : 1$ の組成からずれてしまう。そこで、GaAsとは別に固体ヒ素を石英製アンプル内に密封することにより、GaAs融液が分解して、GaAs融液が $\text{Ga} : \text{As} = 1 : 1$ の組成からずれるのを防ぐことができる。

【0069】

(実施例2)

図3は、本発明によるIII-V族化合物半導体結晶の製造方法の他の例を説明するための図である。

【0070】

図3を参照して、まず、pBN製るつぼ1に、GaAs多結晶体原料2と、予め真空加熱処理を施したカーボン繊維23と、酸化ホウ素4と、種結晶7とを収容した。なお、種結晶7はるつぼ1の先端部分に収容した。また、収容の際には、原料が溶融した際に、カーボン繊維23と酸化ホウ素4とが互いに接触するように、さらに、酸化ホウ素4と原料2とも互いに接触するように配置した。

【0071】

次に、このるつぼ1を、固体ヒ素とともに石英製アンプル5に入れ、石英キャップ6を用いて真空封止した。

【0072】

なお、この実施例2についての詳細な条件を以下の表3に示す。

【0073】

【表3】

GaAs多結晶原料	10kg使用
カーボン繊維	平均線径5～8 μ m、40mg使用 真空度 10^{-7} Torrで引きながら、800℃で3時間熱処理
B ₂ O ₃	水分濃度約70wtppm、約100g使用
pBNるつぼ	内直径約105mm、全長約400mm
固体砒素	約1.5g使用

【0074】

次に、図2に示すように、縦型炉50を用いて、上述の石英アンブル5をヒータ8により速度約120℃/時で昇温した。

【0075】

この昇温過程で、酸化ホウ素4は軟化融解し、さらにGaAs多結晶原料2も融解した。

【0076】

この時点で、酸化ホウ素4はpBN製るつぼ1とGaAs融液2の間に、厚さ1mmに満たない被膜4aとして存在し、その残りはGaAs融液上部表面を覆っていた。このGaAs融液2の上部表面を覆う酸化ホウ素層4bの厚みは約5mmであり、カーボンの繊維23は、このGaAs融液2上の酸化ホウ素層4bにその一部が分散し、またその一部が浮遊していた。さらに、GaAs融液2と酸化ホウ素層4bの界面付近にも、カーボン繊維23の一部が存在した。

【0077】

その後、原料を融液状態に保持したまま、約12時間放置した。

融液放置後、ヒータ8を3mm/時で上方に移動させることによって、種結晶7の部分より凝固を開始し、単結晶を成長した。得られた単結晶の特性を、表4に示す。

【0078】

【表 4】

結晶直径	約105mm	
φ105mm 部分の長さ	約200mm	
カーボン濃度	肩	$7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
	テール	$8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
比抵抗	肩	$4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
	テール	$5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$
転位密度	肩	800cm^{-2}
	テール	1500cm^{-2}

【0079】

(実施例3)

実施例2と同様のカーボン繊維20mgを用いて、カーボン添加GaAs単結晶の成長を行なった。

【0080】

なお、その他の実験条件については実施例2と全く同様であるので、その説明は省略する。

【0081】

このようにして得られた単結晶の特性を、表5に示す。

【0082】

【表5】

結晶直径	約105mm	
φ105mm 部分の長さ	約200mm	
カーボン濃度	肩	$3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
	テール	$3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
比抵抗	肩	$7 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
	テール	$7 \times 10^7 \Omega \text{cm}$
転位密度	肩	1000cm^{-2}
	テール	1800cm^{-2}

【0083】

実施例2および実施例3より明らかなように、この発明によれば、結晶中のカーボン濃度の調整は、添加する固体カーボン量を変えるだけで、容易に行なうことができる。

【0084】

（実施例4）

図4は、本発明によるIII-V族化合物半導体結晶の製造方法のさらに他の例を説明するための図である。

【0085】

図4を参照して、まず、pBN製るつぼ1に、GaAs多結晶体原料2と、予め真空熱処理を施したカーボン円盤43と、酸化ホウ素4と、種結晶7とを収容した。なお、種結晶7は、るつぼ1の先端部分に収容した。また、収容の際には、原料が溶融した際に、カーボン円盤43と酸化ホウ素4とが互いに接触するよ

うに、さらに、酸化ホウ素4と原料2とも互いに接触するように配置した。

【0086】

次に、このるつぼ1を、固体ヒ素とともに石英製アンプル5に入れ、石英キャップ6を用いて真空封止した。

【0087】

なお、この実施例4についての詳細な条件を以下の表6に示す。

【0088】

【表6】

GaAs多結晶原料	3 kg使用
カーボン円盤	直径15mm、厚さ10mmのものの使用 真空度1Torr で引きながら、1500℃で12時間熱処理
B ₂ O ₃	水分濃度約300wtppm、約50g使用
pBNるつぼ	内径約80mm、全長約250mm
固体砒素	約1g使用

【0089】

次に、図2に示すように、縦型炉50を用いて、上述の石英アンブル5をヒータ8により速度約200℃/時で昇温した。

【0090】

この昇温過程で、酸化ホウ素4は軟化融解し、さらにGaAs多結晶原料2も融解した。

【0091】

この時点で、酸化ホウ素4はpBN製のつぼ1とGaAs融液2の間に、厚さ1mmに満たない被膜4aとして存在し、その残りはGaAs融液上部表面を覆っていた。GaAs融液2の上部表面を覆う酸化ホウ素層4bの厚みは約6mmであり、カーボン円盤43は、その下面が原料融液2に接しており、その上面は雰囲気に出露していた。また、その側面は酸化ホウ素層14bによって取り囲まれていた。

【0092】

その後、原料を融液状態に保持したまま、約6時間放置した。

融液放置後、ヒータ8を4mm/時で上方に移動させることによって、種結晶7の部分より凝固を開始し、単結晶を成長した。得られた単結晶の特性を、表7に示す。

【0093】

【表 7】

結晶直径	約80mm	
φ80mm部分の長さ	約100mm	
カーボン濃度	肩	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
	テール	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
比抵抗	肩	$3 \times 10^8 \text{ } \Omega \text{ cm}$
	テール	$3 \times 10^8 \text{ } \Omega \text{ cm}$
転位密度	肩	1200 cm^{-2}
	テール	1500 cm^{-2}

【0094】

半絶縁性GaAs結晶においては、比抵抗は重要な特性であり、比抵抗のばらつきはできるだけ小さい方が好ましい。また、この比抵抗値はGaAs結晶中のカーボン濃度に依存するので、結晶中のカーボン濃度のばらつきはできるだけ小さい方がよい。

【0095】

上述の実施例のうち、固体カーボンとしてカーボン繊維または塊状カーボンを用いた実施例では、結晶の長手方向でカーボンがほぼ均一に添加されていた。したがって、カーボン繊維と塊状カーボンは、好ましい固体カーボン源であることがわかった。また、塊状カーボンは、実施例に示されたような円盤形状に限定されず、どのような形状のものであってもよい。また、塊状カーボンは、カーボン粉末の焼結体であることが好ましい。

【0096】

なお、固体カーボンの形状の相違による本発明の効果の比較を、以下の表8に示す。

【0097】

【表8】

粉末、繊維、塊状カーボンの効果の違い

固体カーボンの種類	肩からテールのカーボン分布（効果の違い）
カーボン粉末	カーボンは肩からテールに向かって次第に減少
カーボン繊維	肩からテールに向かってカーボンが均一に分布
塊状カーボン	肩からテールに向かってカーボンが均一に分布

【0098】

また、本発明と先行技術におけるGaAs結晶中のカーボン濃度の比較について、以下の表9に示す。

【0099】

【表9】

GaAs結晶中カーボン濃度の比較

		カーボン濃度 (cm ⁻³)	
		肩	テール
本 発 明 例	カーボン粉末	1.5 × 10 ¹⁵	0.8 × 10 ¹⁵
	カーボン繊維	7 × 10 ¹⁵	8 × 10 ¹⁵
	カーボン円盤	1 × 10 ¹⁶	1 × 10 ¹⁶
先 行 技 術	先行技術 3	2.2 × 10 ¹⁵	1.4 × 10 ¹⁵
	先行技術 2	0.5 × 10 ¹⁵	0.4 × 10 ¹⁵

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法の一例を説明するための図である。

【図2】

縦型炉を用いて結晶成長を行なう状態を示す図である。

【図3】

本発明によるⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法の他の例を説明するための図である。

【図4】

本発明によるⅢⅢⅢ-V族化合物半導体結晶の製造方法のさらに他の例を説明

するための図である。

【図5】

結晶の各部位を説明するための図である。

【図6】

先行技術の一例によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法を説明するための図である。

【図7】

先行技術の他の例によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法を説明するための図である。

【図8】

先行技術のさらに他の例によるカーボン添加GaAs単結晶の製造方法を説明するための図である。

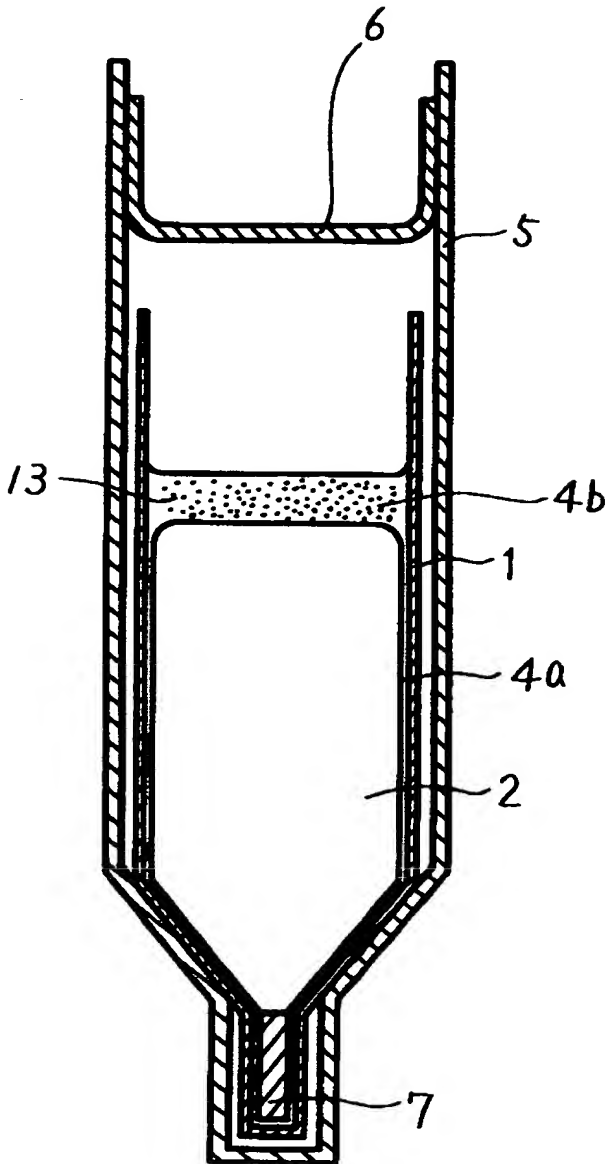
【符号の説明】

- 1 pBN製るつぼ
- 2 GaAs融液
- 13, 23, 43 固体カーボン
- 4a, 4b 酸化ホウ素
- 5 石英製アンプル
- 6 石英キャップ
- 7 種結晶
- 8 ヒータ

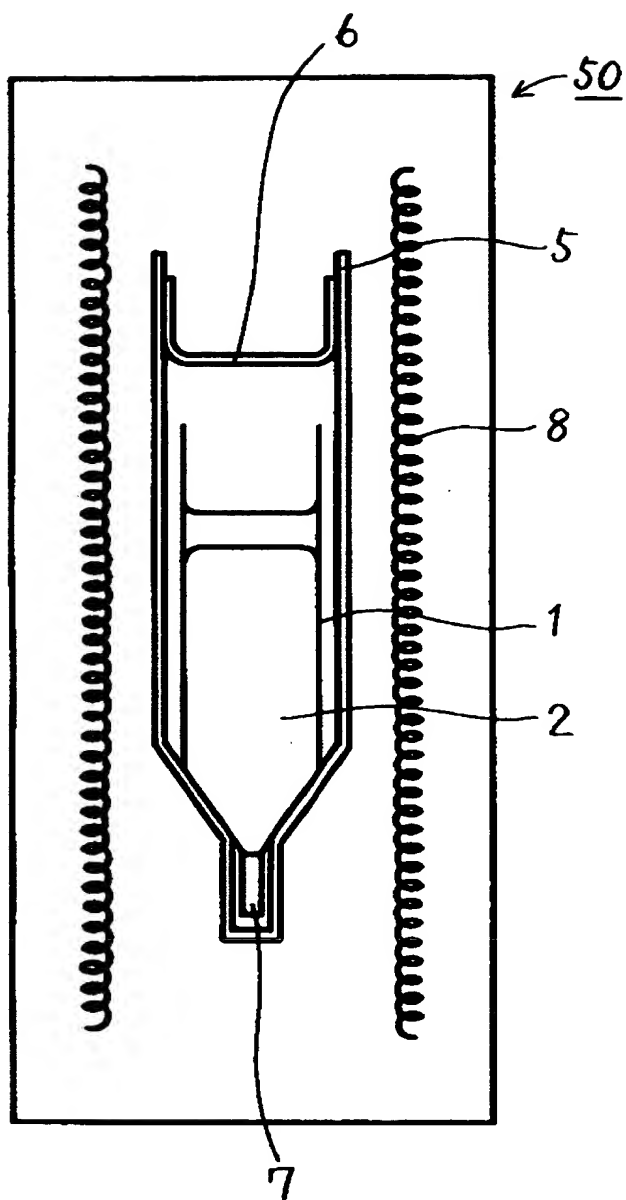
なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

【書類名】 図面

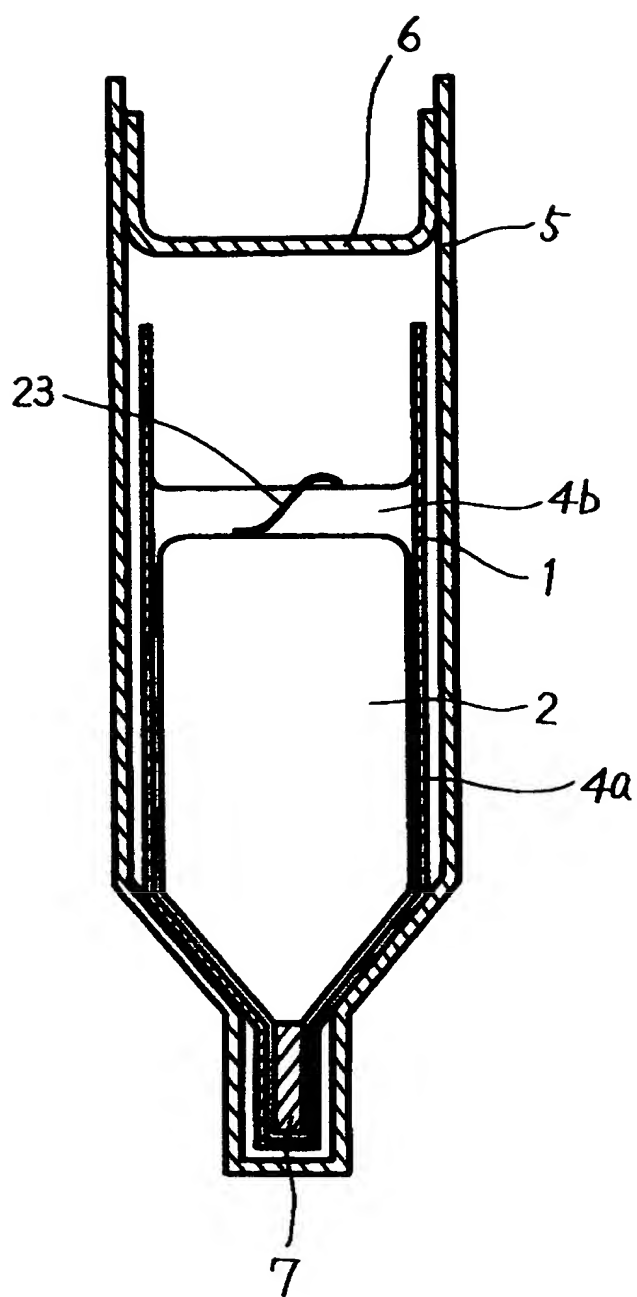
【図1】



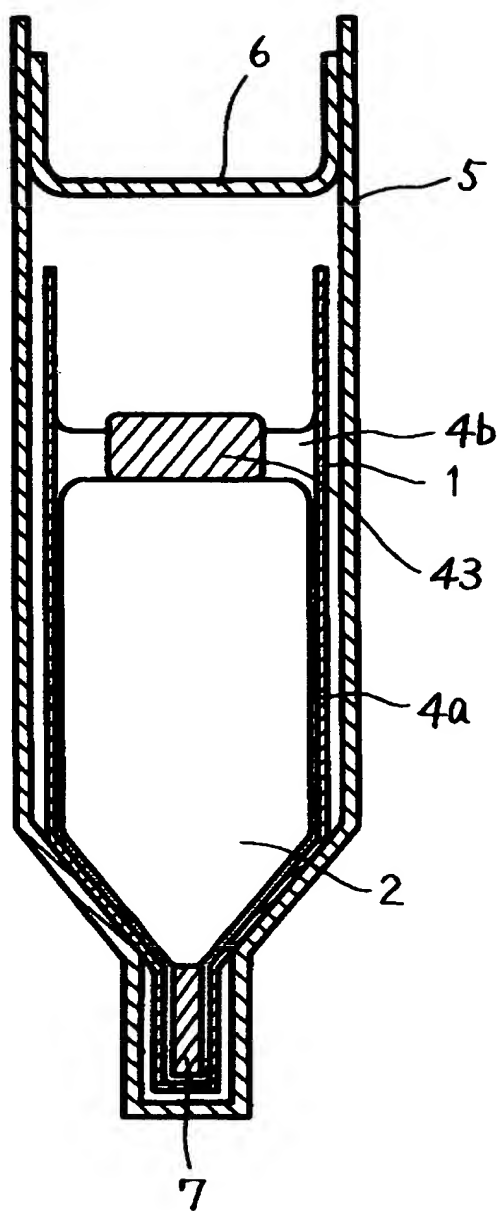
【図2】



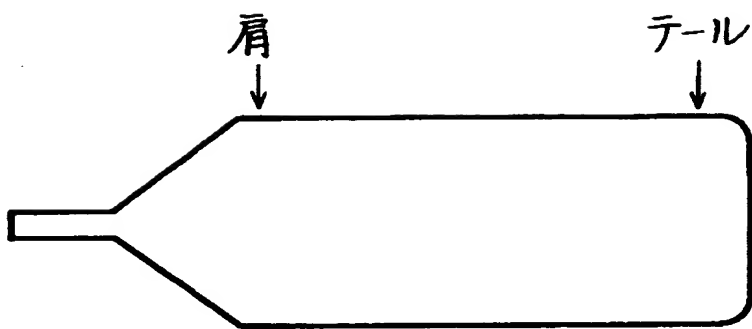
【図3】



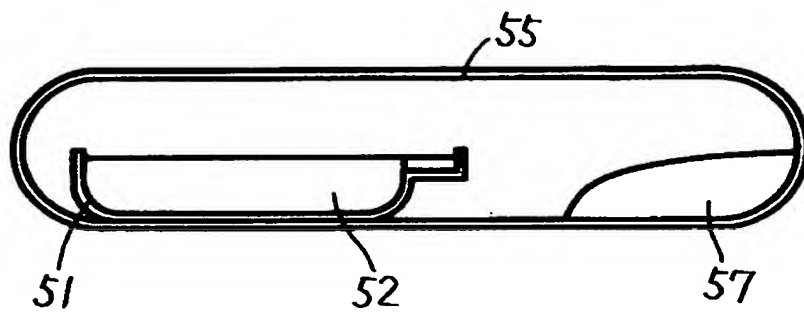
【図4】



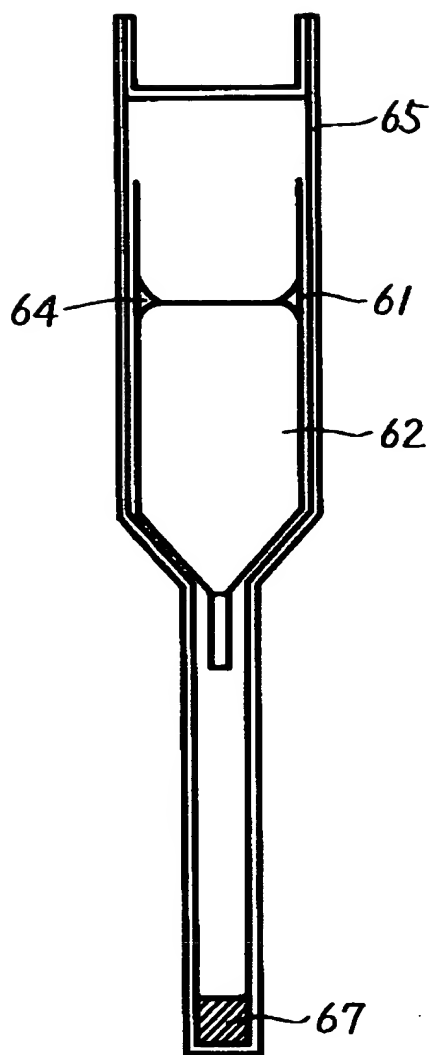
【図5】



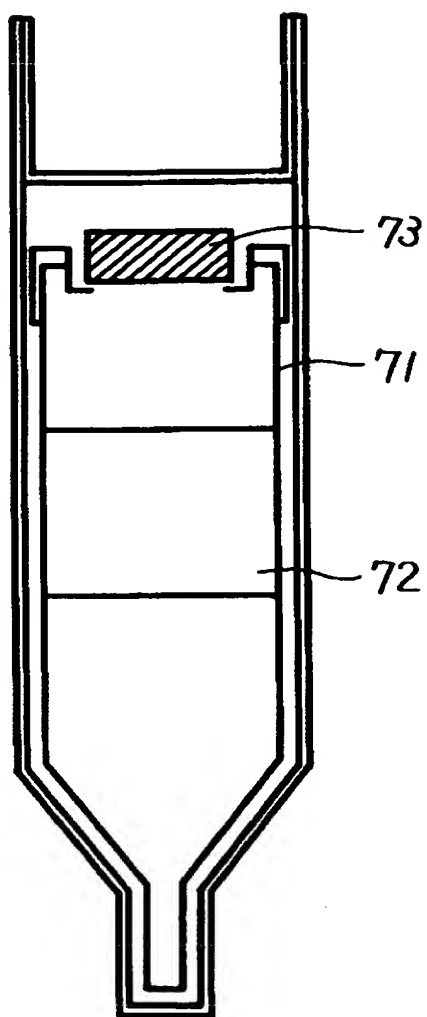
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶成長の際に添加カーボン量の調整を容易に行なうことができ、かつ、不純物が除去された良好な電気特性を有するⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体結晶を、再現性よく製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 カーボンが添加されたⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体結晶の製造方法であって、るつぼ1内に、化合物原料2、固体カーボン13および酸化ホウ素14を充填するステップと、化合物原料2、固体カーボン13および酸化ホウ素4が充填されたるるつぼ1を、ガス不透過性材料からなる気密性容器5内に密封するステップと、気密性容器5内に密封した状態で化合物原料2を加熱溶融するステップと、溶融した化合物原料2を冷却して、カーボンが添加された化合物半導体結晶を成長するステップとを備える。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100064746
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】 深見 久郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100085132
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】 森田 俊雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100091409
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区南森町2-1-29 住友銀行南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】 伊藤 英彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名	住友電気工業株式会社

[Name of the Document] Abstract

[Object] A method of preparing in high reproducibility a group III-V compound semiconductor crystal of favorable electrical characteristics with impurities removed, and in which the amount of doped carbon can be adjusted easily in crystal growth is provided.

[Means for Solution] This method of preparing a carbon-doped group III-V compound semiconductor crystal includes the steps of: filling a crucible (1) with compound raw material (2), solid carbon (13), and boron oxide (4); sealing the crucible (1) filled with compound material (2), solid carbon (13), and boron oxide (4) within an airtight vessel (5) formed of a gas impermeable material; heating and melting the compound material (2) under the sealed state in the airtight vessel (5); and cooling the melted compound material (2) to grow a carbon-doped compound semiconductor crystal.

[Selected Figure] Fig. 1